

PARTICULARIDADES DE LA FASE ARCILLOSA DE LOS YACIMIENTOS E INDICIOS DE ZEOLITAS DE ESPAÑA

Jorge Luis Costafreda Mustelier⁽¹⁾

(1)Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas. Departamento de Ingeniería Geológica. Ríos Rosas, 21. 28003. Madrid. (costafreda@yahoo.es).

RESUMEN

La presencia de esmectitas en los yacimientos e indicios de zeolitas del sur de España indica el fuerte vínculo genético y espacial de estos minerales. El estudio de las fases, descrito en las siguientes líneas, detectó una fase arcillosa (esmectitas) vinculada con zeolita (mordenita), que representan la porción fundamental de las muestras estudiadas. La relación entre ambos minerales constituye un fuerte criterio para establecer su origen común, su marcado isomorfismo, su similar comportamiento como intercambiadores iónicos y sus propiedades puzolánicas.

ABSTRACT

The presence of smectites in deposits of zeolites in the south of Spain indicates the strong genetic and spatial link of these mineral. The study of the phases by x-ray diffraction, described in the following lines, detected a clay phase (smectites) linked with zeolite (mordenite), which represent the main fraction in the composition of the studied samples. The links of both, clay and zeolite species in those spanish deposits is a strong criterion to establish their common genesis, isomorphism, natural behaviour, ionic exchanger and pozzuolanic properties.

INTRODUCCIÓN

Entre los yacimientos de bentonita más conocidos en España se encuentran los de Sierra de Gata (Pozo Usero, Los Trancos, Rincón de las Calderas, La Valentina, Majada de las Vacas) y de la Serrata de Níjar (Collado del Aire, Cerro Gordo, Palma del Muerto) (Leone, G. *et al.* 1983) (Costafreda, J.L., 2010).

Las esmectitas se formaron por la alteración hidrotermal del vidrio volcánico, contenido en secuencias de tobas vítreas e ignimbritas de composición dacítica, provocada por disoluciones con alto contenido inicial en Na₂O y MgO. La concentración en iones Na⁺ favoreció la formación de mordenita, mientras que el alto contenido en Mg²⁺ originó las esmectitas (Benito, R. *et al.*, 1997), (Costafreda, J.L., 2010).

La formación de secuencias volcanosedimentarias de tobas dacíticas e ignimbritas, tuvo lugar en las calderas volcánicas de San José y Rodalquilar, así como en áreas aledañas; su alteración posterior originó yacimientos de bentonitas, muchos de los cuales se hallan actualmente en explotación.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las investigaciones que se describen en este trabajo involucraron un total de 6 muestras (ver tabla I) representativas de los principales yacimientos e indicios. Los métodos empleados en su caracterización fueron los siguientes: Fluorescencia de rayos X, Difracción de rayos X (DRX), Método de los agregados orientados (AO) y Microscopía electrónica de barrido (MEB).

La preparación de las muestras, los ensayos y gran parte de las interpretaciones primarias se llevaron a cabo en el Laboratorio Centralizado de la Escuela de Minas de Madrid (U.P.M.).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Fluorescencia de Rayos X

La fase $\text{Mg}^{2+}\text{-Fe}^{2+}$ es más abundante en las muestras con altos contenidos en esmectitas (SJ-2, LF-38-B y E-587). La presencia del catión Mg^{2+} puede atribuirse a que se encuentra sustituyendo al catión Al^{3+} en la lámina octaédrica. Este hecho, por sí mismo, puede originar una deficiencia de carga con el correspondiente aumento de la carga superficial, estimulando la capacidad de intercambio catiónico.

Los valores más altos de pérdida por calcinación se verifican siempre en las muestras con predominio de esmectitas (bentonita) (ver tabla I).

Tabla I: Resultados de la composición química (FRX) de algunas muestras con bentonita y mordenita empleadas en el presente estudio.

Nº MUESTRA	ÓXIDOS (% masa)							
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	MgO	Fe_2O_3	PPC
SJ-2	61,31	13,73	1,06	3,1	2,2	2,43	1,4	11,50
SJ-7	68,3	11,95	1,15	2,89	1,38	1,27	1,56	11,33
SJ-8	66,34	14,66	1,03	2,03	1,42	2,64	2,98	13,58
SJ-12	67,04	10,09	2,3	2,05	1,98	1,56	1,56	12,72
LF-38-B	52,13	17,05	1,12	1,96	0,295	5,91	1,61	19,22
E-587	47,26	19,02	1,22	0,246	0,177	4,74	2,45	24,44

Según los datos de la tabla I, existe una relación inversamente proporcional entre los contenidos de SiO_2 y la pérdida por calcinación; de este modo, las muestras compuestas mayormente por esmectitas (SJ-2, LF-38-B y E-587) tienen los más bajos contenidos en SiO_2 . De acuerdo con la composición química de estas muestras la relación $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ es más baja que las muestras que contienen mordenita (SJ-7, SJ-8 y SJ-12). Estos razonamientos permiten discriminar a primera vista cuáles son las muestras con mayor tendencia a la expansividad frente al agua.

La presencia de mordenita infiere altos contenidos en SiO_2 , y una relación $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ sensiblemente mayor que las muestras con esmectitas; este exceso en SiO_2 provoca rigidez en la estructura tetraédrica y su resistencia ante los efectos térmicos, garantizando la gran estabilidad de volumen de la mordenita.

Se debe prestar especial atención a los valores de pérdida por calcinación en todas las muestras analizadas, ya que estas especies minerales albergan en sus poros, canales y láminas ciertos compuestos, a veces en proporciones apreciables, absorbidos naturalmente, cuyo conocimiento podría enfocar correctamente sus usos tecnológicos e industriales ulteriores.

Otro dato de interés, derivado de los resultados de la tabla I, es la abundancia de los iones Na^+ y K^+ en las muestras con mordenita, siendo menos significativo en las muestras con esmectitas; sin embargo, en estas últimas se acusa un fuerte carácter magnésico-cálcico, con predominio del Mg^{2+} . Esta tendencia eléctrica permite diferenciar ambas especies con cierta facilidad. La baja relación K^+/Na^+ puede aportar a estas bentonitas una importancia adicional, en lo referido a la hidratación e hinchamiento de las esmectitas.

Difracción de rayos X (DRX)

Los análisis de difracción de rayos X demostraron que las esmectitas poseen abundancia entre un 15-80% en las muestras estudiadas, la parte restante, como media, corresponde a mordenita y a otras especies, como feldespato, cuarzo, pirita y yeso (ver figura 1).

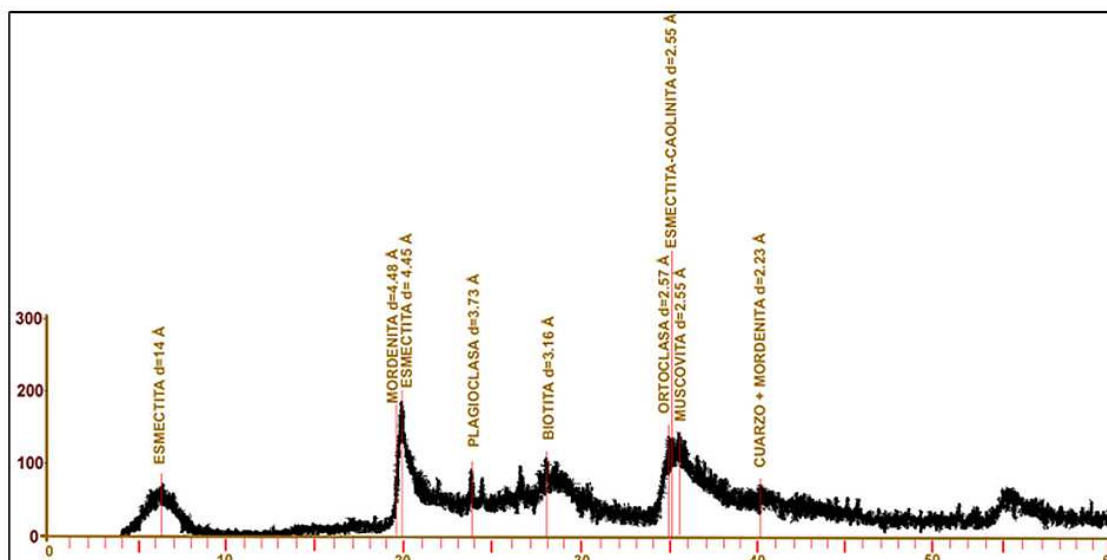


Figura 1: Difractograma de una muestra de bentonita (LF-38-B) analizada en el presente estudio (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).

Las esmeclitas son el grupo de arcillas más comunes y más abundantes en la composición de 3 de las muestras analizadas. En la figura 2 se comparan las bentonitas de mayor calidad estudiadas en el área de los trabajos, siendo la muestra E-587 la de mayor pureza y calidad.

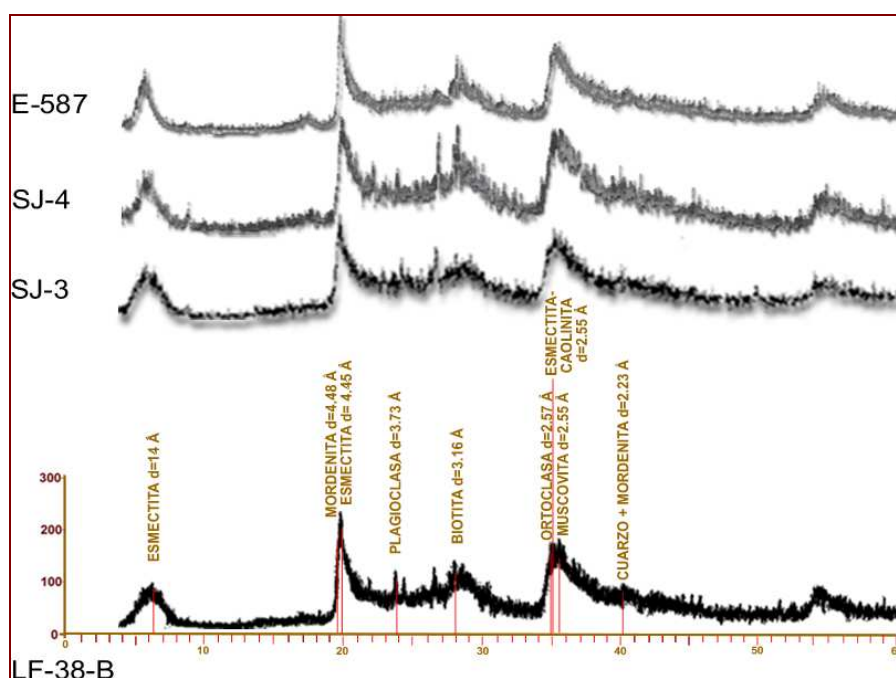


Figura Nº 2: Serie de difractogramas obtenidos del análisis de algunas bentonitas del área de estudios (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).

Los picos principales de las esmeclitas aparecen con frecuencia, mostrando el valor característico del espaciado interplanar ($d\text{\AA} = 14,0 \text{\AA}$) que normalmente las identifica. Sin embargo, este valor no se mantiene siempre constante, y los resultados acusan variaciones apreciables que oscilan entre los $14,0 \text{\AA}$ y los $15,74 \text{\AA}$. Las posiciones angulares más frecuentes, donde se reflejan estos picos principales, varían entre los $5,890^\circ$ y los $6,265^\circ$, y los valores de intensidad relativa oscilan entre el 17,28-100%. No obstante, aparecen valores inferiores de $d\text{\AA}$ provocado por la asociación esmeclita-caolinita y esmeclita-illita.

Las esmectitas se asocian en ocasiones a caolinita, formando la paragénesis esmectita-caolinita.

De forma general, la abundancia de las arcillas es mayor en las muestras de bentonita, donde la mordenita posee un carácter subordinado.

Agregados orientados

A pesar de los resultados aportados por la difractometría, gracias a la cual se detectó la fase arcillosa (esmectitas) dominante en algunas de las muestras, se consideró la necesidad de completar el conocimiento aplicando el método de los agregados orientados sobre las 6 muestras, gracias a lo cual se determinó la presencia de otras especies arcillosas desconocidas hasta entonces, como illita, halloisita, caolinita y vermiculita (ver figura 3).

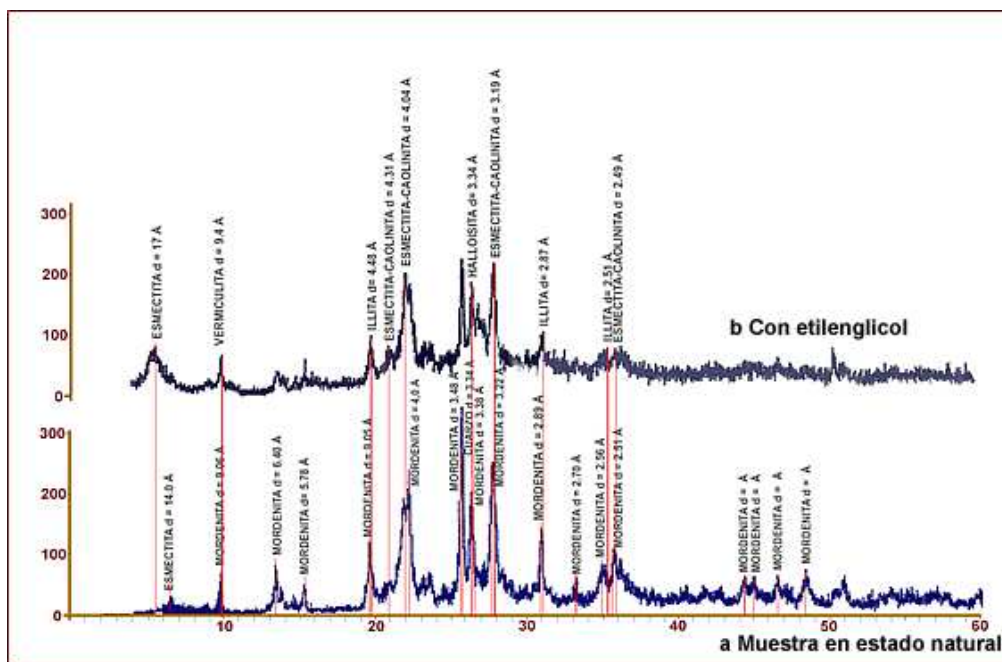


Figura N° 3: Comparación de los resultados de difracción de rayos X en una muestra natural (a) con la misma muestra tratada con etilenglicol (b), y presentación de las especies minerales arcillosas obtenidas por intensificación de los picos (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).

Tres muestras de 6 analizadas, mostraron una sensible ampliación de su espaciamento interplanar (SJ-2, LF-38-B y E-587), siendo prácticamente nula la respuesta de las restantes. En las muestras con buena respuesta los picos de las esmectitas poseen una fuerte reflexión ($d_{\text{Å}} = 17,02 \text{ Å}$) en la posición angular $2\theta = 5,185^\circ$, donde llegan a alcanzar una intensidad relativa del 100%. Los picos alcanzan los 174 cts, y se desplazan, con respecto a la muestra natural, desde los $6,205^\circ$ a $5,185^\circ$ por efecto del etilenglicol, interpretándose como una arcilla (con buena capacidad de hinchamiento). A juzgar por este resultado se consigna la presencia de montmorillonita como especie fundamental de las esmectitas en estas muestras.

Otras especies detectadas con el presente estudio son: esmectita-caolinita ($19,950^\circ$; $21,925^\circ$, $29,965^\circ$ y $35,938^\circ$), vermiculita ($9,40^\circ$), halloisita ($26,665^\circ$), illita ($19,790^\circ$; $31,03^\circ$ y $35,68^\circ$), clorita ($10,01^\circ$ y $13,84^\circ$).

En la tabla II se representan los valores del ensachamiento del retículo interplanar, en condiciones naturales y con posterioridad al tratamiento con etilenglicol.

Tabla N° II: Espesores obtenidos en las muestras analizadas por intercalación natural de moléculas de agua y bajo tratamiento con etilenglicol.

Muestra	Ensachamiento del mallado interplanar (dÅ)	
	Con hidratación natural	Tratamiento con etilenglicol
SJ-2	9,73	16,88
SJ-7	13,76	13,78
SJ-8	9,96	9,40
SJ-12	10,01	10,84
LF-38B	14,23	16,03
E-587	15,82	17,20

De acuerdo con los resultados de la tabla II, se establecen dos criterios bien definidos. El primero; la gran estabilidad de volumen de la mordenita (SJ-7, SJ-8 y SJ-12), y segundo: la notable capacidad de hinchamiento de la montmorillonita (SJ-2, LF-38-B y E-587).

Microscopía electrónica de barrido

Los variados rasgos morfológicos de las esmectitas son evidentes en aquellas especies que se emplazan en los intersticios intracristalinos, formando parches compactos acompañados esporádicamente por plagioclasa. Forman también escamas eflorescentes redondeadas a subredondeadas, compactas, con amplitud de hasta 10 μ . Sus colores son variados, pero predominan las variedades grises y blancas, que pueden llegar a tornarse translúcidas. Se vinculan con cristales aciculares e idiomórficos de mordenita, bien desarrollados (ver figura 4).

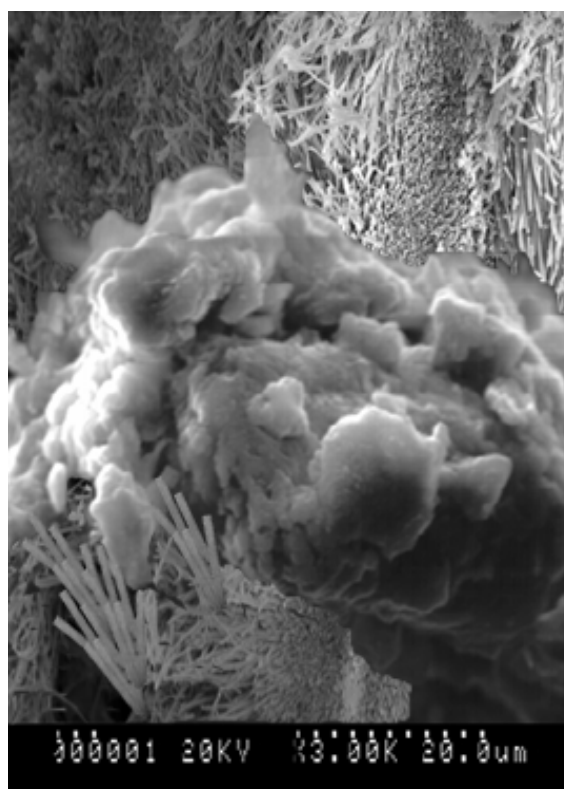


Figura N° 4: Microfotografía de una muestra donde coexisten cristales de esmectitas y mordenita (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).

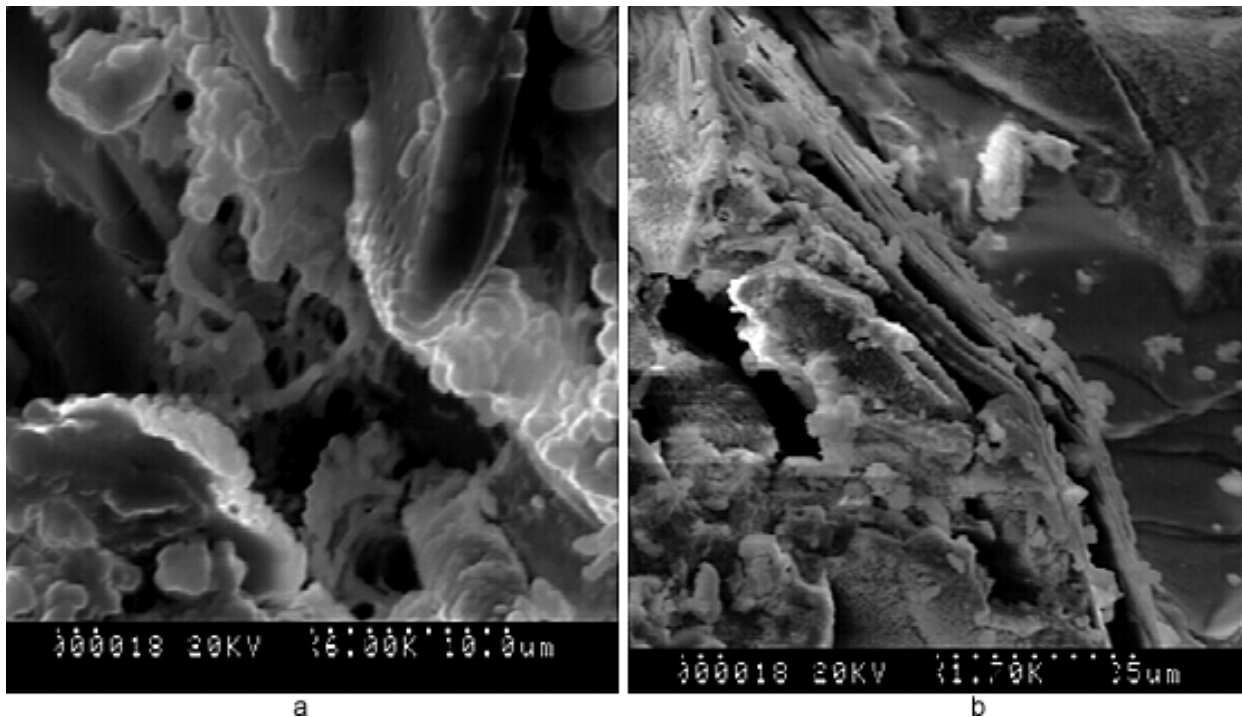


Figura N° 5 (a y b): Microfotografías de dos muestras de bentonita, mostrando la morfología de los agregados cristalinos de las esmectitas.

Las esmectitas se presentan además en forma de tabulares, estriados y fibrosos, que suelen ser más tardíos que la mordenita (ver figura 5 a y b).

Del mismo modo, aparecen como racimos de cristales romboédricos alargados, muy compactos, y son el resultado de la sustitución pseudomórfica de minerales preexistentes.

CONCLUSIONES

Los resultados expuestos en este trabajo permiten afirmar que en las muestras de bentonita existe una fase mayoritaria compuesta por especies del grupo de las esmectitas, con una abundancia variable. Pueden estar acompañadas por mordenita y otras especies de tecto y filosilicatos, respectivamente.

Desde el punto de vista de su composición química, se debe considerar la variación de la relación K^+/Na^+ en las muestras de bentonitas, lo cual puede considerarse un magnífico indicio para valorar acertadamente la capacidad de absorción, adsorción e hinchamiento de las mismas. Por otra parte, los contenidos anómalos en SiO_2 , Na_2O y K_2O parecen testimoniar la presencia de mordenita, donde es frecuente la relación $Si^{4+} > Na^+ > K^+$.

Las esmectitas poseen un fuerte vínculo genético con la mordenita, encontrándose cierto grado de isomorfismo entre ambas, lo cual incrementa sus tendencias naturales como intercambiadores iónicos y como puzolanas.

La presencia de otros minerales, como feldespatos, biotita y materiales amorfos, significa que la formación de las fases arcillosas descritas se produjo a través de la alteración hidrotermal, y en menor escala por vía exógena, de secuencias volcanosedimentarias formadas por la acumulación rítmica de materiales volcánicos.

BIBLIOGRAFÍA

- Benito, R., García, J., Valle, F. 1997. Mineralogía y geoquímica del yacimiento de mordenita de Los Escullos (Cabo de Gata). Recursos y medioambiente en el sureste peninsular. pp. 291-306.
- Costafreda, J.L. (2008). Geología, caracterización y aplicaciones de las rocas zeolíticas del complejo volcánico de Cabo de Gata (Almería). Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid: 515 p.
- Costafreda, J.L., Parra, J.L. y Calvo, B. (2010). Descripción de algunas zonas perspectivas para la explotación de bentonitas en el sureste de España. 10 págs.
- Leone, G., Reyes, E., Cortecci, G., Pochini, A., Linares, J. (1983) Genesis of bentonites from Cabo de Gata, Almería, Spain: a stable isotope study.